



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number :

**0 001 879
B2**

(12)

NEW EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication of the new patent specification :
23.11.89

(51) Int. Cl.⁴ : **C 08 G 65/40, C 08 G 61/12**

(21) Application number : **78300314.8**

(22) Date of filing : **22.08.78**

(54) Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants.

(30) Priority : **07.09.77 GB 3734577**
13.01.78 GB 141278

(43) Date of publication of application :
16.05.79 Bulletin 79/10

(45) Publication of the grant of the patent :
24.03.82 Bulletin 82/12

(45) Mention of the opposition decision :
23.11.89 Bulletin 89/47

(84) Designated contracting states :
BE CH DE FR GB LU NL SE

(56) References cited :

EP--A-- 0 030 033
CA--A-- 847 963
DE--A-- 2 635 895
DE--A-- 2 650 943
DE--A-- 2 733 905
DE--A-- 2 733 905
DE--A-- 2 803 873
DE--A-- 2 803 873
DE--A-- 4 105 636
DE--B-- 1 545 106
FR--A-- 2 023 829
FR--A-- 2 236 884
FR--A-- 2 242 421
FR--A-- 2 359 867
GB--A-- 400 777
GB--A-- 971 227

(73) Proprietor : **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC**
Imperial Chemical House Millbank
London SW1P 3JF (GB)

(72) Inventor : **Rose, John Brewster**
"Uluvia" Pasture Road
GB-Letchworth Hertfordshire (GB)
Inventor : **Staniland, Philip Anthony**
1 Desborough Drive
GB-Tewin Wood Hertfordshire (GB)

(74) Representative : **Graham, John George et al**
Legal Dept. Patents PO Box 6 Bessemer Road
Welwyn Garden City Hertfordshire AL7 1HD (GB)

EP 0 001 879 B2

GB-A- 1 016 245
GB-A- 1 060 546
GB-A- 1 078 234
GB-A- 1 086 021
GB-A- 1 177 183
GB-A- 1 264 900
GB-A- 1 414 421
GB-A- 1 586 972
US-A- 3 065 205
US-A- 3 442 857
US-A- 3 953 400
US-A- 3 956 240
US-A- 3 957 655
US-A- 4 010 147
US-A- 4 024 314
US-A- 4 105 636
US-A- 4 247 682
US-A- 4 268 635
US-A- 4 339 568

Swiss Plastics, 3, (1981), No. 4, pp 37-44

Plastics World, January 1982, pp. 49-56

Johnson et al, Journal of Polymer Science, Part A-1,
Vol. 5 (1967), pp. 2375-2398

Attwood et al, Polymer Preprints, Vol. 20, No. 1, april
1979, pp. 191-194.

Journal of polymer sciences, part A-1,vol.5(1967) pp
2375-2398

Sales leaflets & papers published prior to 1977 by
Raychem corp. describing their polyarylene ethet
"Stilan"

Priority founding application GB 37345/77 (filed
7.9.77)

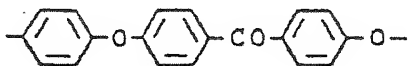
Priority founding application GB 1412/78 (filed
13.1.78)

The file contains technical information submitted
after the application was filed and not included in this
specification

temperature. The mixture was cooled and the resulting solid reaction product broken up and milled. Diphenyl-sulphone and inorganic salts were removed by washing with acetone (twice), water (four times) and water/methanol (once).

The resulting solid polymer was dried at 150 °C under vacuum. The polymer had poor colour (grey with insoluble black portions) and had a molecular weight corresponding to IV of 0.40.

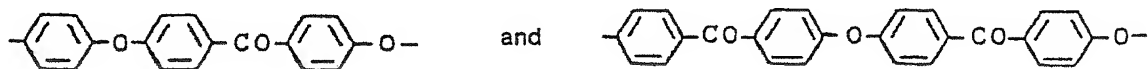
This result shows that the method of British patent 1 414 421 when adapted to make a polymer of repeat unit



fails to yield a polymer according to the present invention, even when undertaking the laborious and complex conditions necessary to handle the exceptionally air-sensitive disalt starting material.

Example 14

A copolymer containing the repeat units



was prepared using the basic procedure of Example 1, the initial charge consisting of 4,4'-difluorobenzophenone (44.08 g, 0.202 mole), hydroquinone (11.01 g, 0.100 mole), 4,4'-dihydroxybenzophenone (21.42 g, 0.100 mole) and diphenylsulphone (160 g). After heating the mixture to 180 °C under a nitrogen blanket, anhydrous sodium carbonate (21.20 g, 0.200 mole) and anhydrous potassium carbonate (0.55 g, 0.004 mole) were added. The temperature was raised to 200 °C and maintained there for 1 hour; the temperature was then raised to 250 °C and maintained there for 15 minutes; finally the temperature was raised to 330 °C and maintained there for 1.5 hours, the resulting polymer being in solution. The reaction was end stopped with 0.44 g 4,4'-difluorobenzophenone and the mixture cooled and worked up.

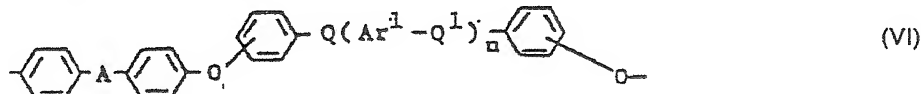
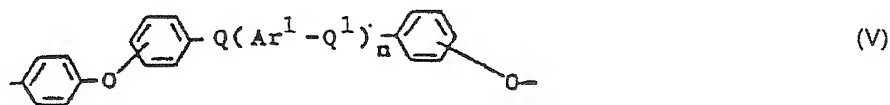
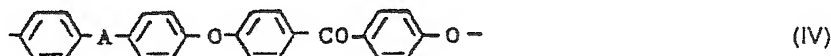
The resulting copolymer had a molecular weight corresponding to IV of 1.45. It had a melting point of 345 °C and a glass transition temperature of 154 °C. X-ray analysis showed that the copolymer had a co-crystalline structure.

Claims

1. A tough crystalline thermoplastic aromatic polyetherketone consisting essentially of the repeating units I

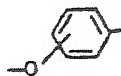


alone or the repeating unit I in conjunction with up to 50 mole% of at least one other repeating unit selected from the following repeating units IV, V and VI.



obtainable by the process of claim 5, where

A is a direct link, oxygen, sulphur, —SO₂—, —CO—, or a divalent hydrocarbon radical; the oxygen atoms in sub-units



5 are ortho or para to the groups Q and Q¹;

Q and Q¹, which may be the same or different, are —CO— or —SO₂—;

Ar¹ is a divalent aromatic radical; and

n is 0, 1, 2 or 3;

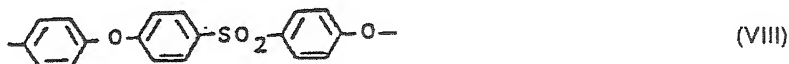
10 said polymer having an inherent viscosity (IV) of at least 0.7 (which corresponds to a reduced viscosity (RV) of at least 0.8).

2. A polyetherketone according to claim 1 characterised by having an IV of at least 0.8 (which corresponds to an RV of at least 0.9).

3. A polyetherketone according to claim 1 characterised in that it contains only repeating units I and



20 4. A polyetherketone according to claim 1 characterised in that it contains only repeating units I and repeating units

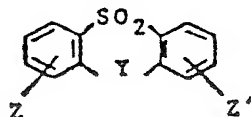


5. A process for the production of a crystalline thermoplastic polyetherketone containing the repeat



35 alone or in conjunction with up to 50 mole% of the other repeating units, characterised in that said process comprises polycondensing, under substantially anhydrous conditions, at least one bisphenol which is or includes hydroquinone and at least one aromatic dihalide in which the halogen atoms are activated by —CO— or —SO₂— groups ortho or para- thereto which at least one dihalide is or includes 4,4'-difluorobenzophenone, there being substantially equimolar amounts of bisphenol and aromatic dihalide, in the presence of sufficient of at least one alkali metal carbonate or bicarbonate such that there

40 is at least 2 gram atoms of alkali metal per mole of bisphenol, the alkali metal or metals being selected from sodium, potassium, rubidium, and caesium provided that the sole use of sodium carbonate and/or bicarbonate is excluded, and in the presence of a solvent having the formula

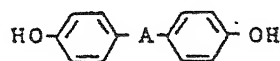


50 where Y is a direct link, an oxygen atom or two hydrogen atoms (one attached to each benzene ring) and Z and Z' are hydrogen or phenyl groups, within the temperature range 150 to 400 °C, the final temperature level during the polycondensation being sufficiently high to maintain the final polymer in solution, such that a tough polymer having an IV of at least 0.7 (which corresponds to an RV of at least 0.8) is obtained.

6. A process according to claim 5 characterised in that the solvent used is diphenylsulphone.

55 7. A process according to either claim 5 or claim 6 characterised in that the monomers for the polycondensation are solely hydroquinone and 4,4'-difluorobenzophenone.

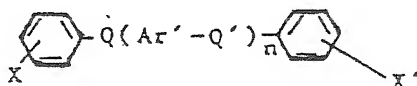
8. A process according to either claim 5 or claim 6 characterised in that said at least one bisphenol is hydroquinone and at least one other bisphenol of formula



in which A is a direct link, oxygen, sulphur, —SO₂—, —CO—, or a divalent hydrocarbon radical, the amount of said at least one other bisphenol being ≤ 50 mole % of the total amount of hydroquinone and

65 said at least one other bisphenol.

9. A process according to either claim 5 or claim 6 characterised in that said at least one aromatic dihalide is 4,4'-difluorobenzophenone and at least one other aromatic dihalide of formula



in which X and X' which may be the same or different are halogen atoms and are *ortho* or *para* to the groups Q and Q', Q and Q' which may be the same or different are —CO— or —SO₂—, Ar' is a divalent aromatic radical, and n is 0, 1, 2 or 3 the amount of said at least one other aromatic dihalide being ≤ 50 mole % of the total amount of 4,4'-difluorobenzophenone and said at least one other aromatic dihalide.

10. A process according to any one of claims 5 to 9 characterised in that said at least one alkali metal carbonate or bicarbonate is a mixture of sodium carbonate or bicarbonate with a carbonate or bicarbonate of an alkali metal of higher atomic number, the amount of higher alkali metal carbonate or bicarbonate being such that there are 0.001 to 0.2 gram atoms of the higher alkali metal per gram atom of sodium.

11. A process according to claim 10 characterised in that said at least one alkali metal carbonate is a mixture of sodium carbonate with potassium carbonate.

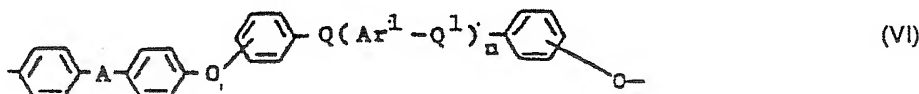
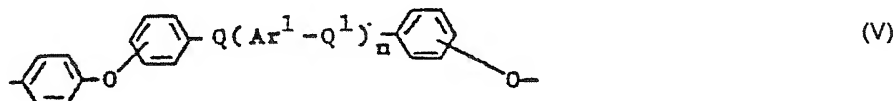
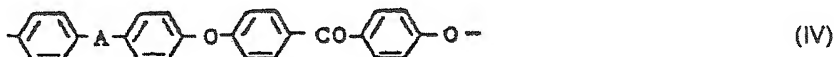
12. Electrical insulation characterised in that the insulation, comprises a tough crystalline thermoplastic polyetherketone according to any one of claims 1 to 4.

Patentansprüche

1. Zähes bzw. widerstandsfähiges, kristallines, thermoplastisches aromatisches Polyetherketon, das im wesentlichen aus den Repetiereinheiten I



allein oder aus der Repetiereinheit I in Verbindung mit bis zu 50 Mol-% wenigstens einer anderen Repetiereinheit, die aus den folgenden Repetiereinheiten IV, V and VI ausgewählt ist:



besteht und durch das Verfahren nach Anspruch 5 erhältlich ist, worin A eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel, —SO₂—, —CO— oder ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist; die Sauerstoffatome in den Untereinheiten



in *ortho*- und *para*-Stellung zu den Gruppen Q und Q¹ stehen; Q und Q¹, die gleich oder verschieden sein können, —CO— oder —SO₂— sind;

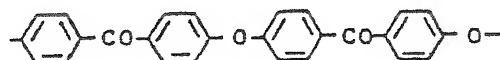
Ar¹ ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und n 0, 1, 2 oder 3 ist;

wobei das Polymer eine innere Viskosität (IV) von wenigstens 0,7 hat [was einer reduzierten Viskosität (RV) von wenigstens 0,8 entspricht].

2. Polyetherketon nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine IV von wenigstens 0,8 (was einer RV von wenigstens 0,9 entspricht).

3. Polyetherketon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es nur Repetiereinheiten I und Repetiereinheiten

5

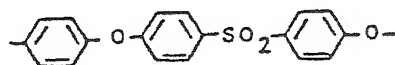


(IX)

enthält.

4. Polyetherketon nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es nur Repetiereinheiten I und Repetiereinheiten

10



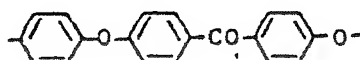
(VIII)

15

enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen, thermoplastischen Polyetherketons, das die Repetiereinheit

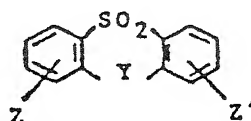
20



(I)

allein oder in Verbindung mit bis zu 50 Mol-% anderen Repetiereinheiten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Verfahren wenigstens ein Bisphenol, das Hydrochinon ist oder Hydrochinon enthält, und wenigstens ein aromatisches Dihalogenid, in dem die Halogenatome durch in ortho- oder para-Stellung dazu stehende Gruppen —CO— oder —SO₂— aktiviert sind, wobei das wenigstens eine Dihalogenid 4,4'-Difluorbenzophenon ist oder 4,4'-Difluorbenzophenon enthält, wobei im wesentlichen äquimolare Mengen von bisphenol und aromatischem Dihalogenid vorliegen, in Gegenwart einer Menge wenigstens eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats, die dazu ausreicht, daß je Mol Bisphenol wenigstens 2 mol Alkalimetall vorliegen, wobei das Alkalimetall oder die Alkalimetalle unter der Voraussetzung, daß die alleinige Verwendung von Natriumcarbonat und/oder -hydrogencarbonat ausgeschlossen ist, aus Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium ausgewählt werden, und in Gegenwart eines Lösungsmittels der Formel

35



40

worin Y eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder zwei Wasserstoffatome (von denen jeweils eines an jedem Benzolring hängt) bedeutet und Z und Z' Wasserstoffatome oder Phenylgruppen sind, in dem Temperaturbereich von 150 °C bis 400 °C unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen polykondensiert werden, wobei der Endwert der Temperatur während der Polykondensation ausreichend hoch ist, um das am Ende erhaltene Polymer in Lösung zu halten, wobei durch das Verfahren ein zähes bzw. widerstandsfähiges Polymer mit einer IV von wenigstens 0,7 (was einer RV von wenigstens 0,8 entspricht) erhalten wird.

45

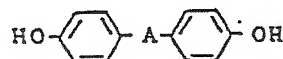
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Lösungsmittel Diphenylsulfon ist.

50

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Monomeren für die Polykondensation nur um Hydrochinon und 4,4'-Difluorbenzophenon handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wenigstens einen Bisphenol um Hydrochinon und wenigstens ein anderes Bisphenol der Formel

55

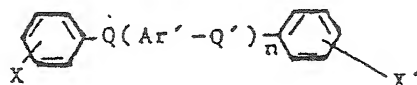


60

worin A eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel, —SO₂—, —CO— oder ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, handelt, wobei die Menge des wenigstens einen anderen Bisphenols ≤ 50 Mol-% der Gesamtmenge von Hydrochinon und dem wenigstens einen anderen Bisphenol.

9. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wenigstens einen aromatischen Dihalogenid um 4,4'-Difluorbenzophenon und wenigstens ein anderes aromatisches Dihalogenid der Formel

65



5 worin X und X', die gleich oder verschieden sein können, Halogenatome sind, die in ortho- oder para-Stellung zu den Gruppen Q und Q' stehen; Q und Q', die gleich oder verschieden sein können, —CO— oder —SO₂— sind; Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest ist und n 0, 1, 2 oder 3 ist, handelt, wobei die Menge des wenigstens einen anderen aromatischen Dihalogenids ≤ 50 Mol-% der Gesamtmenge von 4,4'-Difluorbenzophenon und dem wenigstens einen anderen aromatischen Dihalogenid.

10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Alkalimetallcarbonat oder -hydrogencarbonat eine Mischung von Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat mit einem Carbonat oder Hydrogencarbonat eines Alkalimetalls mit einer höheren Ordnungszahl ist, wobei die Menge des Carbonats oder Hydrogencarbonats des Alkalimetalls mit der höheren Ordnungszahl derart ist, daß je Mol Natrium 0,001 bis 0,2 mol des Alkalimetalls mit der höheren Ordnungszahl vorliegen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wenigstens einen Alkalimetallcarbonat um eine Mischung von Natriumcarbonat mit Kaliumcarbonat handelt.

12. Elektrische Isolierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierung ein zähes bzw. widerstandsfähiges, kristallines thermoplastisches Polyetherketon nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält oder 20 daraus besteht.

Revendications

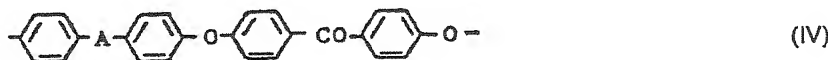
25 1. Polyéthercétone aromatique thermoplastique cristalline tenace constituée essentiellement par les unités récurrentes



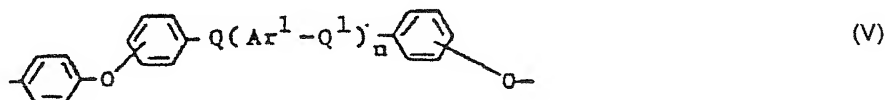
30

par l'unité récurrente I conjointe avec un pourcentage allant jusqu'à 50 % des unités récurrentes IV, V et VI

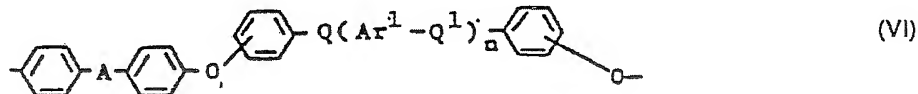
35



40

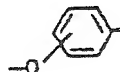


45



50 susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 5 dans lesquelles A est une liaison covalente, l'oxygène, le soufre, —SO₂—, —CO— ou un radical hydrocarboné divalent les atomes d'oxygène dans les sous-unités

55



sont en position ortho ou para par rapport aux groupes Q et Q¹;

Q et Q¹, qui peuvent être identiques ou différents, désignent —CO— ou —SO₂—;

60 Ar¹ est un radical aromatique divalent; et

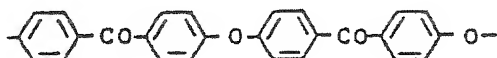
n est 0, 1, 2 ou 3;

ledit polymère possédant une viscosité inhérente IV d'au moins 0,7, ce qui correspond à une viscosité réduite RV d'au moins 0,8.

2. Polyéthercétone suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une VI d'au moins 0,8 (qui 65 correspond à une VR d'au moins 0,9).

3. Polyéthercétone suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme seulement des unités récurrentes I et des unités récurrentes

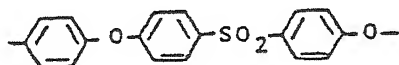
5



(IX)

4. Polyéthercétone suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme simplement des unités récurrentes I et des unités récurrentes

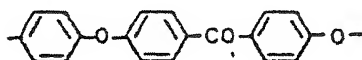
10



(VIII)

5. Procédé pour la production d'une polyéthercétone thermoplastique cristalline renfermant l'unité récurrente

15



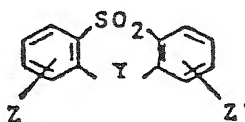
(I)

20

seule ou conjointement avec jusqu'à 50 % en moles d'autres unités récurrentes, caractérisé en ce que ce procédé consiste à polycondenser, dans des conditions sensiblement anhydres, au moins un bisphénol qui est l'hydroquinone ou qui renferme de l'hydroquinone et au moins un dihalogénure aromatique dans lequel les atomes d'halogène sont activés par des groupes —CO— ou $\text{—SO}_2\text{—}$ en position ortho ou para relativement à eux, ce ou ces dihalogénures étant ou renfermant de la 4,4'-difluorobenzophénone, en utilisant des quantités sensiblement équimolaires de bisphénol et de dihalogénure aromatique, en présence d'une quantité suffisante d'au moins un carbonate ou bicarbonate de métal alcalin, de telle sorte qu'il y ait au moins 2 atomes-grammes de métal alcalin par mole de bisphénol, le ou les métaux alcalins étant choisis parmi le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, à condition que la seule utilisation de carbonate et/ou bicarbonate de sodium soit exclue, et en présence d'un solvant de formule

25

30



35

où Y est une liaison directe, un atome d'oxygène ou deux atomes d'hydrogène (un fixé sur chaque noyau benzène) et Z et Z' sont de l'hydrogène ou des groupes phényle, dans la gamme de température allant de 150° à 400 °C, le niveau de température final pendant la polycondensation étant suffisamment élevé pour maintenir le polymère final en solution, de telle sorte qu'on obtienne un polymère tenace ayant une VI d'au moins 0,7 (ce qui correspond à une VR d'au moins 0,8).

40

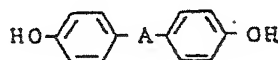
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant utilisé est la diphenylsulfone.

45

7. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les monomères utilisés pour la polycondensation sont simplement de l'hydroquinone et de la 4,4'-difluorobenzophénone.

8. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que ce bisphénol ou ces bisphénols est ou sont de l'hydroquinone et au moins un autre bisphénol de formule

50

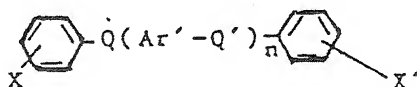


55

dans laquelle A est une liaison directe, de l'oxygène, du soufre, $\text{—SO}_2\text{—}$, —CO— ou un radical hydrocarboné bivalent, la quantité de cet autre bisphénol ou de ces autres bisphénols étant ≤ 50 moles % de la quantité totale d'hydroquinone et de cet autre ou de ces autres bisphénols.

9. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que ce dihalogénure ou ces dihalogénures aromatiques est ou sont de la 4,4'-difluorobenzophénone est au moins un autre dihalogénure aromatique de formule

60



65

dans laquelle X et X', qui peuvent être identiques ou différents, sont des atomes d'halogène et sont en position ortho ou para relativement aux groupes Q et Q'; et Q et Q' qui peuvent être identiques ou différents, désignent —CO— ou —SO₂—; Ar' est un radical aromatique bivalent; et n est 0, 1, 2 ou 3, la quantité de cet autre ou de ces autres dihalogénures aromatiques étant \leq 50 moles % de la quantité totale de 4,4'-difluorobenzophénone et de cet autre ou de ces autres dihalogénures aromatiques.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que ce ou ces carbonates ou bicarbonates de métal alcalin est ou sont formés par un mélange de carbonate ou bicarbonate de sodium avec un carbonate ou bicarbonate de métal alcalin de numéro atomique supérieur, la quantité de carbonate ou bicarbonate de métal alcalin supérieur étant telle qu'il y ait de 0,001 à 0,2 atome-gramme de métal alcalin supérieur par atome-gramme de sodium.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ce ou ces carbonates de métal alcalin est ou sont formés par un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de potassium.

12. Isolation électrique, caractérisée en ce que cette isolation comprend une polyéthercétone thermoplastique cristalline tenace selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

